

97. H. Strassmann: Ueber einige Abkömmlinge  
des *o*-Xylols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXXIX.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Von den Xylolderivaten, welche durch Eintritt der Amidogruppe in die Methylseitenketten entstehen und zum Unterschiede von den Xylidinen, welche Amid am Phenylkern enthalten, Xylylamine genannt werden mögen, ist nur wenig bekannt. Die *p*-Verbindung  $C_6H_4CH_3CH_2NH_2$  ist von Paterno und Spica<sup>1)</sup> durch Reduction des *p*-Toluyllthiamids erhalten worden; eine isomere Verbindung, welche anscheinend der *m*-Reihe angehört, hat Pieper<sup>2)</sup> aus  $CH_3C_6H_4CH_2Cl$  und Ammoniak dargestellt und genauer untersucht.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die der *o*-Reihe angehörige Base nach dem vor einiger Zeit angegebenen Verfahren zur Darstellung primärer Amine bereitet und theile im folgenden die Resultate dieser Untersuchung mit.

Als Ausgangsmaterial diente das *o*-Xylylbromid, welches durch Bromiren des *o*-Xylols im Sonnenlicht nach den Angaben von Schramm<sup>3)</sup> als ein schwach gelb gefärbtes Liquidum vom Siedepunkt 217° erhalten wurde.

I. *o*-Xylylbromid und Phtalimidkalium.

Eine innige Mischung dieser Substanzen im Mengenverhältniss von 3.6 zu 4 wird im offenen Gefäss im Oelbade allmählich auf 200° eine halbe Stunde lang erhitzt. Man kocht das Reactionsproduct mit Wasser aus; der ungelöste Anteil liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weisse, sechsseitige Krystalle von

*o*-Xylylphtalimid,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_3H_4O_2$ , welches bei 148—149° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

|   | Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N$ | Gefunden   |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 76.49                       | 75.92 pCt. |
| H | 5.17                        | 5.53 »     |
| N | 5.57                        | 5.64 »     |

Die Ausbeute beträgt ca. 76 pCt. der theoretischen Menge.

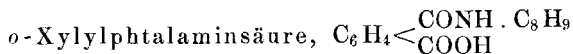
Wird das Reactionsproduct mit Natronlauge längere Zeit gekocht, so entsteht eine Lösung, aus welcher sich durch Salzsäure eine anfangs weiche, beim Kneten jedoch erhärtende Substanz ausfällen liess. Die-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 411.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 129.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1278.

selbe krystallisirte aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und ist der Analyse zufolge:



|   | Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$ | Gefunden   |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 72.45                       | 72.23 pCt. |
| H | 5.66                        | 6.03 »     |

Diese Säure wird in concentrirtem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdunstet und eine Lösung von Silbernitrat hinzugesetzt. Es fällt das Silbersalz  $C_{16}H_{14}O_3N Ag$ .

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Ag | 28.72     | 28.85 pCt. |

Zur Ueberführung ins *o*-Xylylamin erhitzt man die Phtalimidverbindung mit der 3—4fachen Menge roher Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf ca. 200°. Das Product der Einwirkung, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser versetzt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Den Rückstand löst man in wenig kaltem Wasser, filtrirt von der noch etwa ungelöst bleibenden Phtalsäure und dampft zur Krystallisation ein.

Es hinterbleibt *o*-Xylylaminchlorhydrat in gelblichen Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in durchsichtigen Nadeln erhalten werden. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit festem Alkali, so scheidet sich



als dunkle Oelschicht ab. Man schüttelt sie mit Aether aus, verdunstet denselben und erhält nach dem Trocknen und Fractioniren das Amin als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 202°. Statt der freien Base, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, wurde das Platinsalz (aus heisser Lösung in gelben Nadeln ausfallend) analysirt.

|    | Ber. für $(C_8H_{11}N)_2 H_2PtCl_6$ | Gefunden   |
|----|-------------------------------------|------------|
| Pt | 30.22                               | 30.09 pCt. |

Von den Salzen der Base seien hier noch erwähnt, das Sulfat, in derben weissen, leicht wasserlöslichen Prismen krystallisirend und das Pikrat,  $C_6H_4 \cdot CH_3CH_2NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot (NO_2)_2$ . Letzteres scheidet sich in langen gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat zerfällt über 170° ohne zu schmelzen.

Die Verbrennung ergab:

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 16        | 15.67 pCt. |

*o*-Xylylthioharnstoff,  $\text{CSNH}_2 \cdot \text{NHC}_8\text{H}_9$ , entsteht, wenn man äquivalente Mengen von *o*-Xylylaminchlorhydrat und KCNS löst, die Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand einige Zeit auf  $140^\circ$  im Luftbade erhitzt. Zieht man nun mit wenig warmem Wasser aus, so bleibt ein Oel zurück, das in viel heissem Wasser löslich ist und daraus in weissen feinen, an der Luft sich roth färbenden Nadelchen krystallisirt. Schmelzpunkt  $167^\circ$ . Eine Schwefelbestimmung ergab:

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $\text{CSN}_2\text{C}_8\text{H}_{12}$ | Gefunden   |
| S 17.80  | 17.72 pCt. |

*o*-Xylylharnstoff,  $\text{CONH}_2\text{NHC}_8\text{H}_9$ , entsteht in analoger Weise, wenn man 1 g vom Sulfat der Base in Wasser löst, mit 0.4 g Kaliumcyanat versetzt und zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgezogen, der ungelöste Antheil aus Alkohol umkrystallisirt, wobei moosähnlich verästelte Krystalle sich abscheiden. Schmelzpunkt  $172\text{--}173^\circ$ . Die Analyse ergab:

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ | Gefunden   |
| C 65.85  | 65.42 pCt. |
| H 7.32   | 7.84 »     |

*o*-Xylylacetamid,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}$ , scheidet sich in langen büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt  $69^\circ$  ab, wenn man 4 g des Chlorhydrates der Base mit 2 g  $\text{Na OOC} \cdot \text{CH}_3$  und 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, aufkocht und das hierbei sich abscheidende Oel nach dem Erstarren aus Alkohol auskrystallisirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ | Gefunden   |
| C 73.62  | 73.40 pCt. |
| H 7.98   | 8.32 »     |

*o*-Xylylsenföhl,  $\text{CSNC}_8\text{H}_9$ , bildete sich beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff und Destillation des Productes mit Quecksilberchlorid. Das Destillat gab an Aether ein Oel ab, welches den Siedepunkt  $256^\circ$  und intensiven Rettiggeruch zeigte. Eine Analyse war der geringen Ausbeute wegen leider nicht möglich.

## II. Orthoxylylenchlorid resp. -bromid und Phtalimidkalium.

*o*-Xylylenchlorid wird nach Gautier und Colson<sup>1)</sup> erhalten, wenn man 10 ccm *o*-Xylol mit 35.5 g Phosphorpentachlorid auf  $190$  bis  $200^\circ$  erhitzt, das Product destillirt, die Fraction von  $245\text{--}250^\circ$  auffängt, im Kältegemisch erstarren lässt und umkrystallisirt. Man

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 1064/1066.

erhält prachtvolle monokline Krystalle, die oft 3—4 cm lang und  $\frac{1}{2}$ —1 cm stark waren. Schmelzpunkt 54—55°. Die Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz ist jedoch sehr umständlich, weil die Ausbeuten gering sind, und die Beschickung der Röhren in Hinblick auf den starken Druck sich nicht steigern lässt.

Es wurde deswegen das leichter zu beschaffende *o*-Xylylenbromid<sup>1)</sup> angewandt, nachdem ich mich überzeugt, dass aus dem Brom- und Chlorkörper die nämliche Diphtalylverbindung sich bildet.

*o*-Xylylendiphtalimid,  $C_6H_4[CH_2.NCOCOC_6H_4]_2$ , entsteht in nahezu theoretischer Menge beim allmählichen Erhitzen eines innig verriebenen Gemenges von 6 g Xylylenbromid mit 12 g Phtalimidkalium auf 200°. Die Masse wird mit heissem Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 253°. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

| Ber. für $C_{24}A_{16}N_2O_4$ |       | Gefunden |            |
|-------------------------------|-------|----------|------------|
|                               |       | I.       | II.        |
| C                             | 72.72 | 71.74    | 72.33 pCt. |
| H                             | 4.04  | 4.51     | 4.48 »     |

Zur Ueberführung in *o*-Xylylendiamin wurde dieser Körper mit der 4fachen Menge roher Salzsäure auf 200° 2 Stunden im Einschlussrohre erhitzt, das Reactionsproduct mit kaltem Wasser versetzt, von der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Das hierbei in gelbgrünen Blättchen sich abscheidende Chlorhydrat wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit Kalilauge zersetzt, wobei sich das freie Diamin von der Formel  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$  als stark ammoniakalisch riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit abscheidet. Die Base zieht Kohlensäure an, giebt mit Eisenchlorid den charakteristischen Niederschlag von gelbrothen Nadeln, mit Goldchlorid einen Niederschlag des Doppelsalzes in prachtvollen, gelben Blättchen. Die Metallbestimmung ergab:

| Ber. für $C_8H_{14}N_2Au_2Cl_8$ |       | Gefunden   |
|---------------------------------|-------|------------|
| Au                              | 48.28 | 48.42 pCt. |

Das Pikrat,  $C_6H_4[CH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$ , scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure vermischt. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 170°. Die Analyse gab:

| Ber. für $C_{20}H_{18}N_8O_{14}$ |       | Gefunden   |
|----------------------------------|-------|------------|
| C                                | 40.40 | 40.49 pCt. |
| H                                | 3.04  | 3.38 »     |
| N                                | 18.85 | 19.17 »    |

<sup>1)</sup> Colson, Ann. Chem. Pharm. [6] 6, 104; Baeyer und Perkin, diese Berichte XVI, 208, 1787, 2136.

*o*-Diacetylxylendiain,  $C_8H_8(NHC_2H_3O_2)$ , scheidet sich in büschelförmig gruppirten Nadeln ab, wenn man das Chlorhydrat (3 g) mit Natriumacetat ( $\frac{1}{2}$  g) und Essigsäureanhydrid (5 ccm) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser auskocht, mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Masse schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei  $146^\circ$ . Platinchlorid ruft in der salzsauren Lösung einen Niederschlag von derben, gelben Krystallen hervor. Die Analyse des Diacetylkörpers ergab:

|   | Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$ | Gefunden   |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 65.45                         | 65.28 pCt. |
| H | 7.27                          | 7.03 »     |

*o*-Dibenzoylxylendiain,  $C_6H_4[CH_2NH(C_7H_5O)]_2$ , wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat (2 g) mit Benzoylchlorid (3 g) am Rückflusskühler im Oelbad 2 Stunden lang erhitzt bis auf  $200^\circ$ , aus dem Reactionsproduct die Benzoesäure durch Uebertreiben mit Wasserdampf entfernt; der im Destillirkolben verbleibende Rückstand wird in Alkohol gelöst, durch Wasser als weisse Krystallmasse gefällt, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und so in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt  $168^\circ$  erhalten. Die Analyse ergab:

|   | Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$ | Gefunden   |
|---|-------------------------------|------------|
| C | 76.74                         | 76.28 pCt. |
| H | 5.81                          | 6.13 »     |
| N | 8.14                          | 8.32 »     |

Es gelang mir schliesslich, nach Maassgabe der von S. Gabriel<sup>1)</sup> mit Aethylenbromid angestellten Versuche halogenhaltige Zwischenproducte zu fassen, als ich auf 1 Molekül Xylylenbromid nicht, wie zuvor 2, sondern 1 Molekül Phtalimidkalium in Reaction brachte. Es wurde zu diesem Zweck 10 g Xylylenchlorid mit 10 g Phtalimidkalium allmählich auf  $200^\circ$  erhitzt und darauf die Masse mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit lauem Alkohol extrahirt, worin das gleichzeitig entstandene *o*-Xylylendiphtalimid nahezu unlöslich ist. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Säulen vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

|    | Ber. für $C_{16}H_{12}ClNO_2$ | Gefunden   |
|----|-------------------------------|------------|
| Cl | 12.08                         | 12.31 pCt. |
| C  | 67.25                         | 66.87 »    |
| H  | 4.20                          | 4.38 »     |

Die Verbindung ist also:

Chlorxylylenphtalimid,  $ClCH_2C_6H_4CH_2.N : C_8H_4O_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2224 und die vorhergehende Abhandlung.

Der Körper wird durch Salzsäure bei 200<sup>0</sup> gespalten in Phtal-säure und

Chlorxylylaminchlorhydrat,  $C_6H_4CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ , dessen Analyse ergab:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Ber. für $C_8H_{11}NCl_2$ | Gefunden   |
| Cl 36.97                  | 36.83 pCt. |

Die genauere Untersuchung dieser Körper bleibt vorbehalten.

### 98. Johannes Wislicenus: Ueber die Lage der Atome im Raume. — Antwort auf W. Lossen's Frage.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Im letzten Hefte der vorjährigen Berichte fordert W. Lossen van't Hoff und mich öffentlich auf, unsere Ansichten über das Wesen der Affinitätseinheiten vom Boden unserer geometrischen Anschauungen aus bekannt zu geben, indem er <sup>1)</sup> behauptet, dass »nicht nach, sondern vor der Frage nach der Lage der Atome im Raume die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten im Raume zu betrachten, vor allem eine Definition der Affinitätseinheit zu geben« sei.

Ich bin mit Lossen darin vollkommen einverstanden, dass unsere Betrachtungen über die Configuration der Moleküle die Annahme ausschliesst, die Atome seien »materielle Punkte«. Man wird nicht umhin können, sie sich als räumliche Gebilde vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwerthigen Elementar-atomen in verschiedene Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu verlegen. Dem stehen nun principielle Schwierigkeiten durchaus nicht im Wege, sobald man die sogenannten Elementaratome nicht als Atome im strengen Sinne, sondern als aus Urelementaratomen zusammengesetzte Gruppen, einfacherer Art — ähnlich wie es die zusammengesetzteren Radikale in complicirterem Grade sind — auffasst.

Die letztere Anschauung ist aber weder auffällig noch neu. Die Mehrzahl der an diesen Fragen Interesse nehmenden Chemiker dürfte sie heute theilen. Angesichts des Nachweises der Periodicität in den Beziehungen zwischen Eigenschaften und Gewichten der Elementar-atome, durch welche sie in entschiedene Analogie zu den zusammengesetzten Radikalen der organischen Verbindungen, und in ihren

<sup>1)</sup> S. 3309, 2. Absatz v. u.